第 51 卷 第 7 期
2015 年 7 月 第815-827页
金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.7
Jul. 2015 pp.815-827

合金元素Hf, Sn, Ta, Zr, Dy和Ho对Nb-Nb_5Si_3合金组织和力学性能的影响*

郭建亭 周兰章 田玉新 侯介山 李谷松

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 综合评述了作者几年来先后完成的Hf含量对Ni-16Si, Hf和Sn对Ni-20Ti-5Cr-3Al-18Si, Zr含量对Ni-22Ti-16Si, Ta含量对Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al和稀土元素Dy和Ho对Ni-23Ti-10Ta-2Cr-18Si和Ni-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf等合金组织结构和力学性能影响的研究工作. 合金元素Hf, Zr, Sn+Hf, Ta, Dy和Ho加入Nb-Si二元系或多元系合金, 明显提高其室温和高温屈服强度和塑性以及断裂韧性. 强度的提高与合金元素的固溶强化有关, 塑性、韧性的改善与组织的细化和超过临界尺寸的固溶体(Nb, Ti)ss颗粒增多等因素有关.

关键词 Nb_5Si_3, 合金元素, 组织, 力学性能

中图法分类号 TG132.3 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)07-0815-13

EFFECT OF Hf, Sn, Ta, Zr, Dy AND Ho ON MICRO-STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Nb-Nb_5Si_3 ALLOY

GUO Jianting, ZHOU Lanzhang, TIAN Yuxin, HOU Jieshan, LI Gusong

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: GUO Jianting, professor, Tel: (024)83978462, E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Manuscript received 2014-08-28, in revised form 2015-01-29

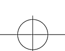
ABSTRACT This paper reviews the research works of effects of elements on the microstructure and mechanical properties of Nb-Si alloys conducted by the authors in recent years, including effect of Hf on Ni-16Si, Hf and Sn on Ni-20Ti-5Cr-3Al-18Si, Zr on Ni-22Ti-16Si, Ta on Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al, and rare earth elements Dy and Ho on Ni-23Ti-10Ta-2Cr-18Si and Ni-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf, respectively. The addition of elements Hf, Zr, Sn+Hf, Ta, Dy and Ho in Nb-Si binary system and multi-component system enhances room and high temperature strength, plasticity and fracture toughness obviously. The enhancement of strength is related with the solution strengthening of elements, and the improvement of plasticity and ductility is related with the fining of microstructure and the increase of particles which exceed the critical size of (Nb, Ti)ss.

KEY WORDS Nb_5Si_3, alloy element, microstructure, mechanical property

金属间化合物Nb_5Si_3具有熔点高(2520 ℃)、密度低(7.16 g/cm^3)及高温强度高等优点, 有潜力成为下一代高温结构材料, 用于制作1200~1400 ℃工作的涡轮叶片等高温零件[1]. 但由于其具有复杂的晶体结构, 且室温塑性非常低, 阻碍了它的实际应用. 通过引入塑性Nb相制备Nb/Nb_5Si_3原位复合材料, 使其室温塑性和断裂韧性显著提高, 但降低了高温强度. 为此, 研究人员[1-20]通过各种途径来逐步克服这些缺点, 以便获得室温塑性和高温强度的最佳配合, 最常用的方法就是合金化. 人们已对Ti, Cr, Al, Mo, W和V等合金化进行了大量的研究[2-7], 取得了一些有益的结果, 然而还没有达到实际应用所需的强韧化水平.

Hf是一个可以韧化Nb固溶体(Nbss)的合金元素, 而且不增加Nbss的韧脆转变温度[8], 同时可以降低Nb/Nb_5Si_3合金的Pest敏感性, 而Sn的加入可以

* 收到初稿日期: 2014-08-28, 收到修改稿日期: 2015-01-29
作者简介: 郭建亭, 男, 1938年生, 研究员
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00477



消除750~950 ℃范围的Pest现象[9], 然而, 很少有研究Hf和Sn同时加入对Nb/Nb_5Si_3合金的影响; Ta与Nb同属VB族元素, Ta对Nbss进行固溶强化可望提高Nb/Nb_5Si_3合金的高温强度; 稀土元素Dy和Ho对Nb/Nb_5Si_3原位复合材料组织结构与力学性能的影响, 到目前为止, 尚未见报导; Zr元素和定向凝固工艺的影响也极少有报导.

为此, 本课题组先后研究了Hf含量对Nb-16Si, Hf和Sn对Nb-20Ti-5Cr-3Al-18Si, Zr含量对Nb-22Ti-16Si, Ta含量对Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al和稀土元素Dy和Ho对Nb-23Ti-10Ta-2Cr-18Si和Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf (原子分数)合金组织和力学性能的影响[1,10~20], 以期找到提高(Nb, Ti)ss/$(Nb, Ti)_5Si_3$合金强度的同时, 改善韧性的途径. 本文即是对这些研究工作的综合报导. 在本文中, 不同合金元素作用的研究均采用纽扣锭制成试样. 以高纯合金元素为原材料, 在Ar气保护下利用非自耗钨电极由电弧炉熔炼, 反复熔炼至少5次, 以使合金锭成分均匀. 因合金锭的重量损失小于0.5%, 故认为它的成分与名义成分一致. 采用线切割机从合金锭的下部中央位置切取尺寸4 mm×4 mm×6 mm的压缩样品及其它试样. 定向凝固试样采用1 kg非自耗钨电极电弧炉熔炼母合金, 在光悬浮炉中进行定向凝固, 生长速率为6.9和12 mm/h, Ar气保护下, 制成直径8 mm, 高70 mm圆棒, 从试棒中央切取各种试样. 利用D/Max-2500CC型X射线衍射仪(XRD)和S-3400型扫描电镜(SEM)对合金进行相的鉴定及显微组织观察. 利用EPMA-1610电子探针(EPMA)分析合金中各相的化学成分. 用JEM-2010透射电镜(TEM)确定合金中的新相和高分辨结构组织观察. 在Gleeble1500型电伺服系统热模拟试验机上测试室温和高温压缩性能.

1 合金元素Hf的作用

1.1 对组织结构的影响

含有不同Hf含量的Nb-16Si合金组织的背散射像(BSE)见图1[10], 根据XRD和EPMA分析结果, 组织中白色相为Nbss相, 黑灰色相为Nb_3Si相. 加Hf合金相界上出现亮白色的颗粒相, 其化学成分(原子分数, %)为30.2Hf-1.9Nb-67.9O (表1[10]), 其中Hf∶O= 1∶2, 所以亮白色相应是HfO_2. 从表1还可看出, 在Nb_3Si中Hf的含量高于Nbss. 对照图1可知, 合金主要由初生Nbss枝晶和Nbss/Nb_3Si的细小共晶组成. Hf的加入明显改变合金的组织形貌, 随Hf含量增加, Nb-Si二元共晶点成分向低Nb含量方向偏移, 因而共晶胞组织的数量减少, 组织被明显细化, 以初生Nbss颗粒增多和共晶胞尺寸减少为明显标

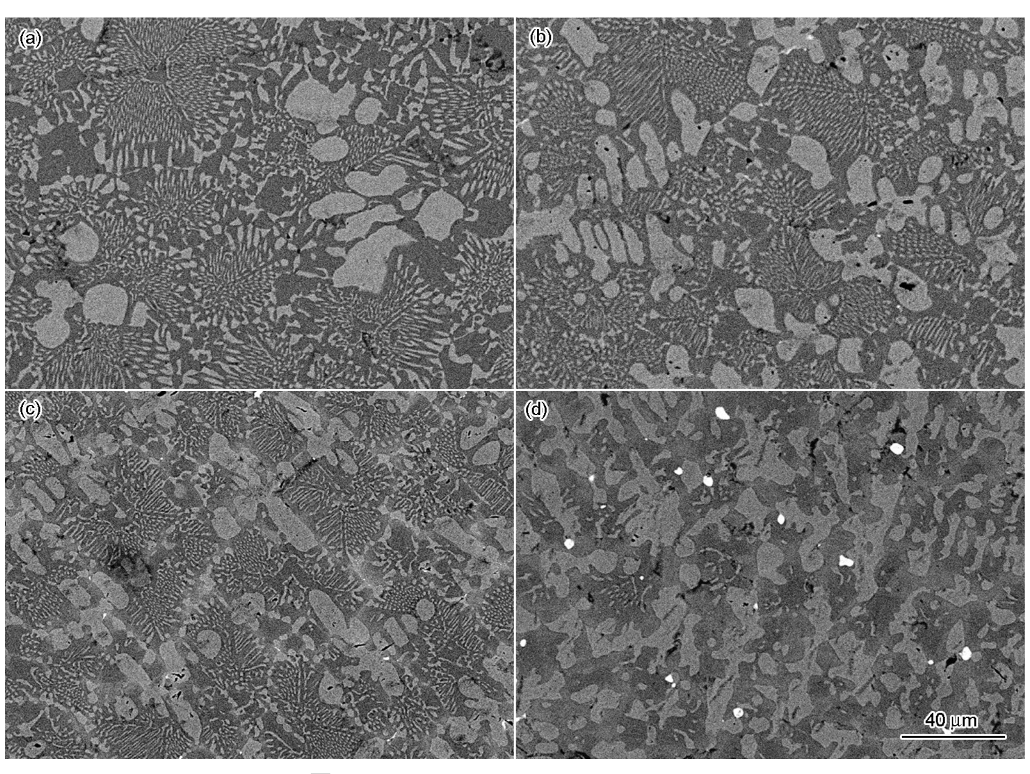


图1 不同Hf含量的Nb-16Si合金的BSE像[10]

Fig.1 BSE images of Nb-16Si alloy with different contents of Hf[10]

(a) Nb-16Si (b) Nb-16Si-1Hf (c) Nb-16Si-3Hf (d) Nb-16Si-7Hf

志. 当Hf含量达7%, 与共晶点成分接近相同, 因而共晶胞几乎消失(图1d).

1.2 对断裂韧性的影响

含有不同Hf含量的Nb-16Si合金的断裂韧性见图2[10]. 可见, 随Hf含量增加, 断裂韧性增加, 从5.6 MPa·$m^{1/2}$增加到8.5 MPa·$m^{1/2}$. 断裂韧性的增加, 与组织的变化密切相关. 随Hf含量增加, 合金中细小共晶组织减少, 初生Nbss颗粒增多, 裂纹扩展观察表明(图3[10]), 裂纹遇到较大尺寸初生Nbss相, 常常可以发现裂纹桥接和偏转, 而裂纹在共晶中可以直接穿过. 文献[21]报导, Nbss厚度大于临界尺寸时, 可以有效阻止裂纹扩展, 这与本工作观察结果一致. 由于Nbss颗粒尺寸大于临界尺寸, 因而可以使裂纹桥接和偏转, 从而吸收大量能量, 共晶中的Nbss相因尺寸小于临界尺寸, 因而不能阻止裂纹扩展, 裂纹可以直线穿过共晶组织. 加Hf合金中大于临界尺寸的Nbss相要多于不加Hf的Nb-Si二元合金, 而且Hf含量愈高, 这类Nbss相的数量愈多, 对裂纹扩展造成的阻力愈大, 因而加Hf合金的室温断裂韧性要明显优于不加Hf的二元合金, 而且Hf含量愈多, 断裂韧性愈高. 其次, 由于Hf的加入本身可以改善Nbss的塑性[8], Hf与Ti一样, 是改善Nbss塑性和韧性的唯一元素, 因其可以降低Peierls-Nabaro能垒, 从而增加Nbss的韧性和塑性, 有利于合金整体韧性的提高.

总之, Hf加入Nb-16Si二元合金后明显改变Nb-16Si合金组织形貌, 随Hf含量增加组织明显细化, 断裂韧性增加.

表1 不同Hf含量Nb-16Si合金相的化学成分[10]

Table 1 Chemical compositions of phases in Nb-16Si alloy with different contents of Hf [10]

(atomic fraction / %)

Alloy	Phase	Nb	Si	Hf
Nb-16Si	Nbss	98.04	1.96	–
	Nb_3Si	75.35	24.65	–
Nb-16Si-1Hf	Nbss	97.07	2.19	0.74
	Nb_3Si	74.77	23.98	1.25
Nb-16Si-3Hf	Nbss	95.53	2.47	2.00
	Nb_3Si	71.78	24.36	3.86
Nb-16Si-7Hf	Nbss	91.77	1.81	6.42
	Nb_3Si	67.66	24.20	8.14

Note: Nbss is Nb solid solution

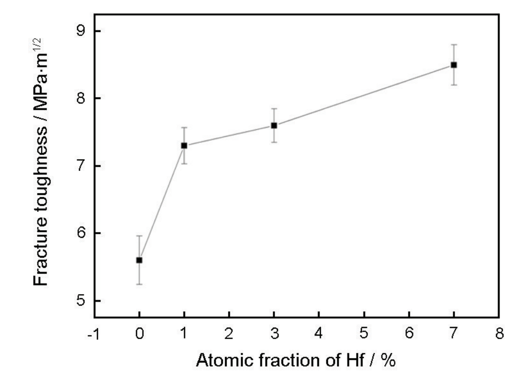


图2 Hf含量对Nb-16Si合金室温断裂韧性的影响[10]

Fig.2 Effect of Hf contents on room temperature toughness of Nb-16Si alloy [10]

2 合金元素Sn及Hf和Sn的作用

2.1 对组织结构的影响

含有1.5%Sn (合金B)和1.5%Sn+4%Hf (合金C)的Nb-20Ti-3Cr-3Al-18Si (合金A)合金组织的BSE像见图4[1]. XRD和EPMA分析结果表明, 合金组织由灰白色(Nb, Ti)ss和$(Nb, Ti)_5Si_3$相组成. 不加Sn (合金A)和加Sn (合金B)的合金中$(Nb, Ti)_5Si_3$相属四方晶系的β相, 呈灰色, 而Sn和Hf同时加入的合金(合金C)中的$(Nb, Ti)_5Si_3$属于β相或富Hf的六方晶系的白色γ相. 合金的典型组织由初生的$(Nb, Ti)_5Si_3$和(Nb, Ti)ss+$(Nb, Ti)_5Si_3$的共晶组成. 从图4可以看出, Sn的加入对合金的组织没有明显改变(图4a和b), 然而Sn和Hf同时加入的合金组织有

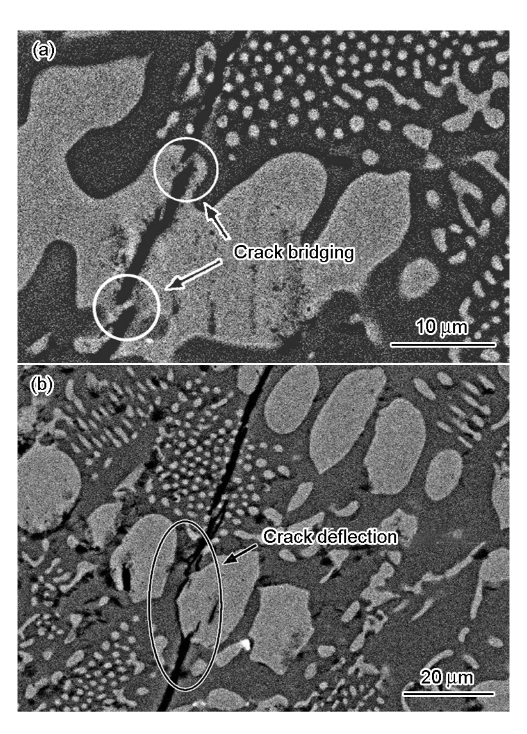


图3 Nb-16Si-1Hf合金的裂纹扩展路线形貌[10]

Fig.3 Morphologies of crack propagation through bridging (a) and deflection (b) of Nb-16Si-1Hf alloy [10]

明显变化, 共晶组织明显粗化, 而且有富Hf相沿相界析出, 选区电子衍射分析表明(图5[1]), 富Hf相为β-(Nb,Ti)$_5$Si$_3$相[1]. EPMA分析表明(表2[1]), 合金B中的Sn择优溶解于(Nb, Ti)ss, 而不是(Nb, Ti)$_5$Si$_3$, 而同时(Nb, Ti)ss的Cr含量降低, 亦即Sn降低(Nb, Ti)ss中Cr的溶解度, 然而Ti, Al和Si含量则不受Sn的影响. 含Hf合金(合金C)中富Hf相γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$中的Hf含量较β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$相高3倍, 而富Hf相中的Ti含量也高于β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$相, 说明Hf的加入促进Ti在富Hf相中的偏析, 因此, 导致了β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$相Ti含量降低, 从而降低了β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$相的生长速率, 有利于共晶组织粗化. 然而, (Nb, Ti)ss和β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$相的其它元素没有明显变化.

2.2 对室温力学性能的影响

(Nb, Ti)ss相的Vickers硬度由于Sn加入而降低, 而Hf的加入使硬度有提高. β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$的Vickers硬度对Sn的加入不敏感, 相反, 对Hf的加入敏感, 使Vickers硬度显著增加(表3[1]), 所以Sn的加入弱化(Nb, Ti)ss相, 而Hf的加入强化(Nb, Ti)ss和β-(Nb,Ti)$_5$Si$_3$. γ-(Nb ,Ti)$_5$Si$_3$相因为尺寸太小而未能测量硬度.

从表3可以看出, 基础合金(合金A)屈服前就断裂了, 压缩塑性为零. 合金B由于加入了1.5%Sn致使压缩塑性提高达2.1%, 而断裂强度降低126 MPa. Hf的加入,使屈服强度和断裂强度都增加, 与合金B比较, 前者增加73 MPa, 后者增加166 MPa, 而压缩塑性则增加至6.3%. 合金B室温断裂强度低主要是由于在(Nb, Ti)ss相中Cr含量降低所致. 因为Cr含量降低使(Nb, Ti)ss相固溶强化减弱, 同时增加塑

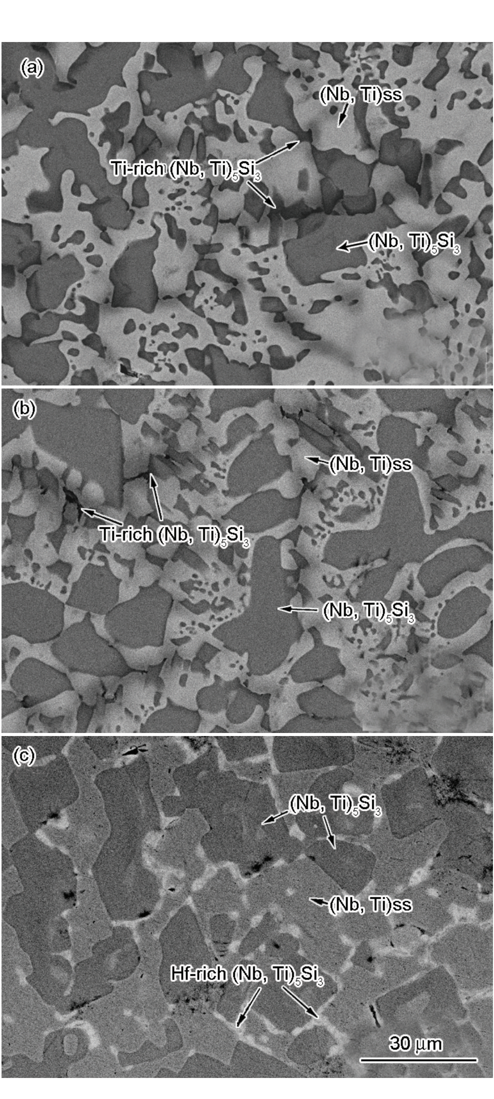


图4 几种合金的BSE像[1]

Fig.4 BSE images of Nb-20Ti-3Cr-3Al-18Si (alloy A) (a), Nb-20Ti-3Cr-3Al-18Si-1.5Sn (alloy B) (b) and Nb-20Ti-3Cr-3Al-18Si-1.5Sn-4Hf (alloy C) (c)[1]

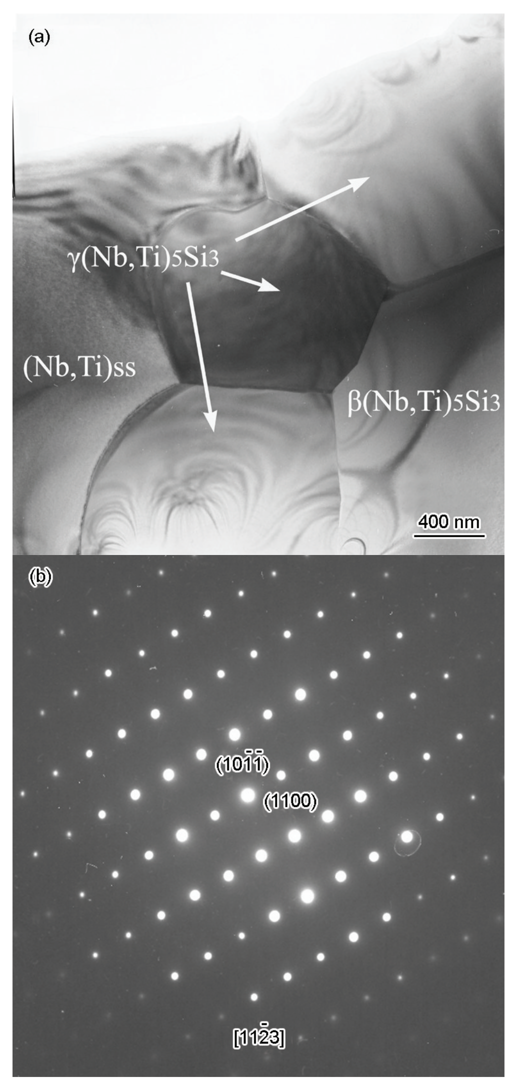


图5 富Hf白色相的形貌及沿γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$相[11$\bar{2}$3]晶带轴的选区电子衍射花样[1]

Fig.5 Morphology of Hf-rich white phase (a) and selected area diffraction pattern from the white phase along zone axis [11$\bar{2}$3] of γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ (b)[1]



表 2 A, B 和 C 合金中相的化学成分[1]

Table 2 Chemical compositions of phases in alloys A, B and C[1]

(atomic fraction / %)

Alloy	Phase	Nb	Ti	Cr	Al	Si	Sn	Hf
A	(Nb, Ti)ss	58.69	25.04	11.91	2.97	1.58	–	–
	(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	51.38	13.62	0.30	1.70	33.00	–	–
	Ti-rich (Nb, Ti)$_5$Si$_3$	46.10	17.65	0.47	3.31	32.47	–	–
B	(Nb, Ti)ss	58.93	24.76	9.43	3.11	1.61	2.16	–
	(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	50.60	13.71	1.25	1.76	32.10	0.58	–
	Ti-rich (Nb, Ti)$_5$Si$_3$	45.64	16.89	1.64	3.91	32.25	0.39	–
C	(Nb, Ti)ss	56.92	24.62	9.35	3.04	1.12	2.23	2.72
	(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	49.34	10.27	1.31	1.87	32.31	0.50	4.40
	Hf-rich (Nb, Ti)$_5$Si$_3$	26.22	23.86	1.55	3.10	31.52	0.30	13.45

表 3 A, B 和 C 合金的室温压缩性能[1]

Table 3 Summary of Vickers hardness, yield strength, fracture stress and compressive ducility of alloys A, B and C[1]

Alloy	Vickers hardness / MPa		Yield strength	Fracture strength	Compressive ductility
	(Nb, Ti)ss	β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	MPa	MPa	%
A	685	1380	–	1806	–
B	589	1387	1625	1680	2.1
C	692	1429	1698	1846	6.3

性[22]. 加 Hf 合金(合金 C)强度的提高主要是由于 Nb 和 Hf 原子半径差别大而引起(Nb, Ti)ss 显著固溶强化. 压缩塑性的改善为归因于共晶组织的粗化和化学成分的改变, 前者使(Nb, Ti)ss 的厚度由合金 A 的 3.9 mm 和合金 B 的 3.5 mm 增加到合金 C 的 7.2 mm (图4). 由于厚的(Nb, Ti)ss 可以有效阻止裂纹扩展[1,21]. 而后者因 Hf 的加入可以降低 Peierls-Nabarro 能垒, 从而增加(Nb, Ti)ss 的断裂韧性和塑性[1,8].

3 合金元素 Ta 的作用

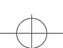
3.1 对组织的影响

不同 Ta 含量(0, 2%, 5%, 10%)的 Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al 合金铸态组织形貌见图 6[13]. 当 Ta 含量超过 5%, 合金组织由(Nb, Ti)ss, β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 和 α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 组成, 并且随着 Ta 含量增加, α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 增多, 而 β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 减少. 由此可见, Ta 的加入促进了 β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 向 α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 转变, 这是因为固溶于硅化物中的 Ta 具有稳定 α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 的作用[23], 而且 β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 到 α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 的同素异构转变在合金凝固过程中很容易发生. 同时随 Ta 含量增加, β-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 到 α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 的转变反应越完全, 得到的 α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 相越多.

Ta 的增加对各组成分也有一定的影响, 从能谱分析(表 4[13])可以看到, Ta 能够在(Nb, Ti)ss 相和(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 相中固溶, 且 Ta 在(Nb, Ti)ss 相中的固溶量远大于在(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 相中的量, 随着 Ta 含量的增加, Si 在(Nb, Ti)ss 相中的含量逐渐增加, 由不加 Ta 合金的 1.81% 增加至 10% Ta 合金的 8.87%. 由 Nb-Si[24] 和 Ta-Si[25] 二元相图可知, 在同一温度下, Si 在 Ta 中的固溶度大于在 Nb 中的固溶度, 因此, Ta 的加入能够促进 Si 在(Nb, Ti)ss 中的固溶.

3.2 对合金压缩性能的影响

图 7[13] 为不同 Ta 含量 Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al 合金的室温压缩屈服强度和断裂应变. 由图可见, 随着 Ta 添加量的增加, 合金的室温压缩屈服强度不断增加, 这归因于 Ta 的固溶强化作用. 由断裂应变可以看出, Ta 含量对合金室温塑性没有明显影响.



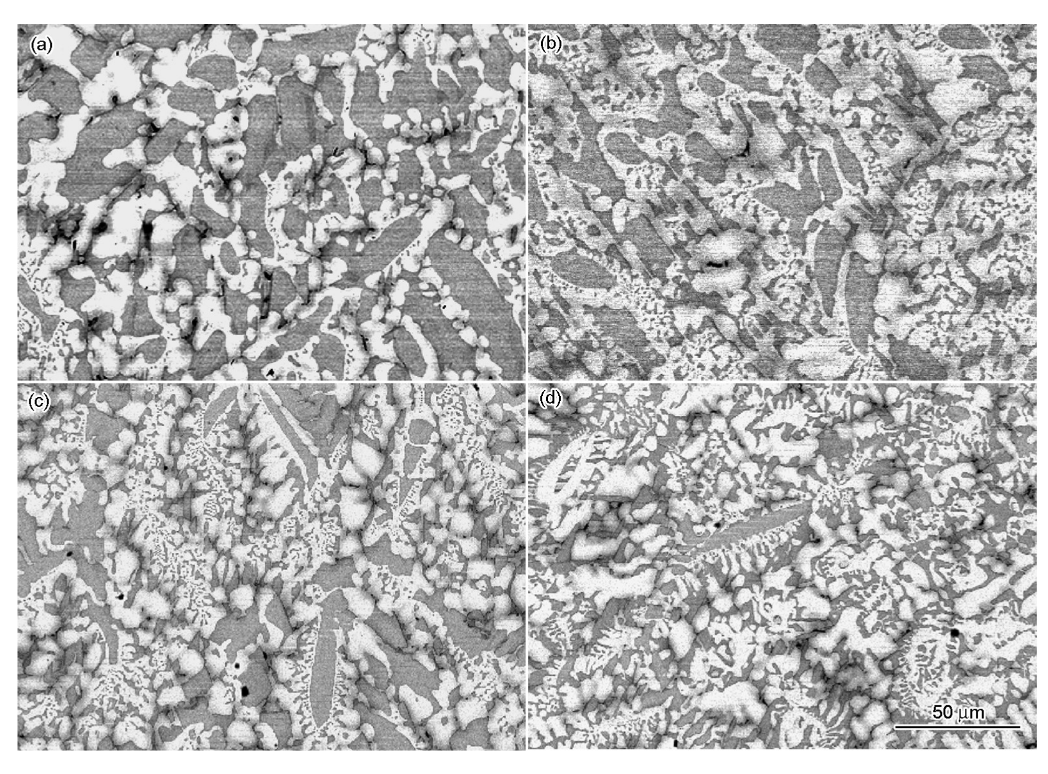


图6 不同Ta含量的Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al合金的BSE像[13]

Fig.6 BSE images of as-cast Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al alloy with Ta contents of 0 (a), 2% (b), 5% (c) and 10% (d)[13]

表4 不同Ta含量Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al合金中各相的成分[13]

Table 4 Chemical compositions of phases in Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al alloy with different Ta contents[13]

(atomic fraction / %)

Content / %	Phase	Nb	Ti	Si	Al	Cr	Ta
0	(Nb, Ti)ss	68.85	18.85	1.81	3.69	7.04	0
	(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	49.60	13.46	33.49	2.08	1.36	0
2	(Nb, Ti)ss	56.83	23.27	4.63	3.61	9.33	2.33
	(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	44.13	16.10	35.44	1.85	1.77	0.71
5	(Nb, Ti)ss	54.48	21.22	6.71	3.30	8.18	6.11
	(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	42.48	14.86	37.05	1.20	1.55	2.86
10	(Nb, Ti)ss	50.74	17.99	8.87	3.77	5.29	13.34
	(Nb,Ti)$_5$Si$_3$	35.87	14.49	34.87	2.65	1.93	5.19

图8[13]为不同Ta含量Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al合金在1000 ℃下的压缩屈服强度, 当Ta含量从0增加到5%时, 合金的压缩屈服强度从640 MPa增加到790 MPa, 而当Ta含量增加到10%时, 合金的压缩屈服强度为780 MPa, 与5%Ta合金处于同一水平, 说明Ta能够进一步提高合金的高温强度, 这是由于Ta是高熔点元素, Ta的添加会降低合金的扩散系数, 阻碍高温变形, 从而使得强度提高.

4 合金元素Zr的作用

4.1 Zr含量对合金显微组织的影响

不同Zr含量(0, 2%, 3%, 4%)的Nb-22Ti-16Si合金铸态组织的BSE像见图9[11]. 经XRD和EDS分析(表5[12])表明, 图9中白色相为(Nb, Ti)ss枝晶, 深灰色为(Nb, Ti)$_3$Si相, 黑色相为γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$相, 其中(Nb, Ti)$_3$Si相为基体, (Nb, Ti)ss枝晶镶嵌在(Nb, Ti)$_3$Si基体上, (Nb, Ti)$_3$Si相主要分布在(Nb, Ti)ss和

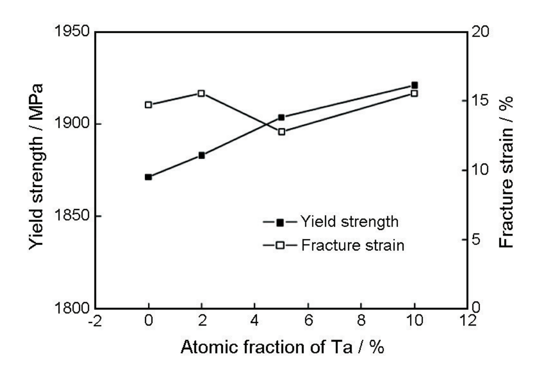


图7 Ta含量对Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al合金室温压缩强度和断裂应变的影响[13]

Fig.7 Compressive yield strength and fracture strain for Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al alloy with different Ta contents at room temperature [13]

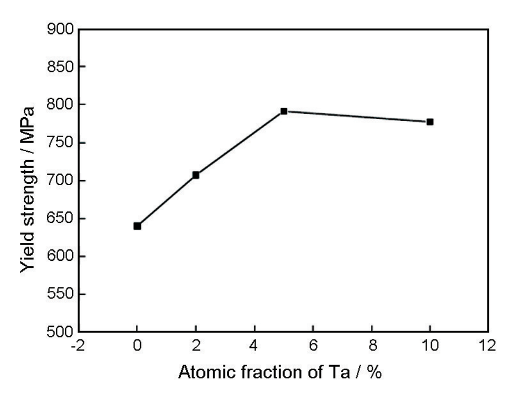


图8 不同Ta含量Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al合金在1000 ℃的压缩屈服强度[13]

Fig.8 Compressive yield strength for Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al alloy with different Ta contents at 1000 ℃[13]

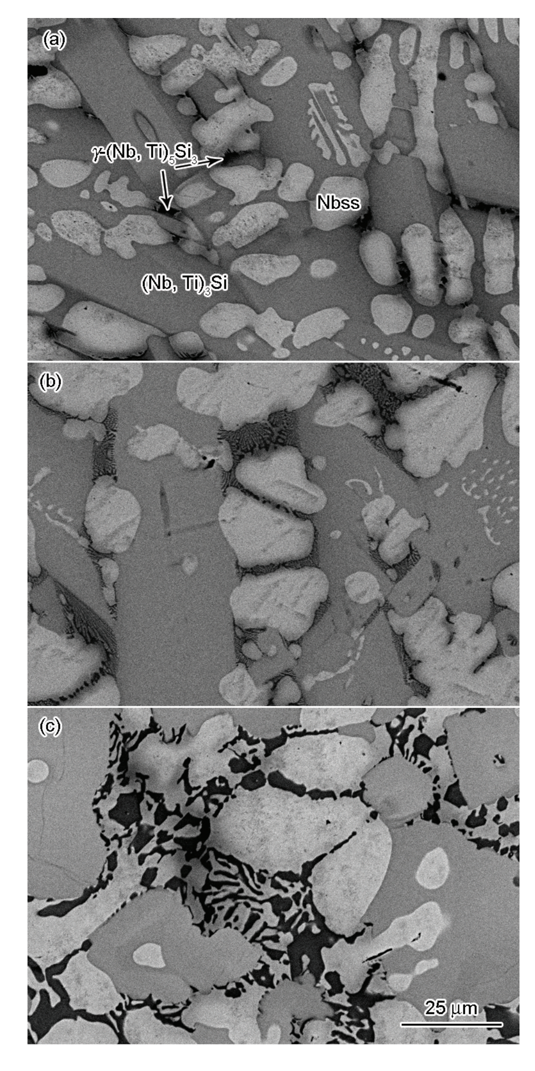


图9 不同Zr含量的Nb-22Ti-16Si合金的BSE像[11]

Fig.9 BSE images of Nb-22Ti-16Si alloy with Zr contents of 0 (a), 2% (b) and 4% (c)[11]

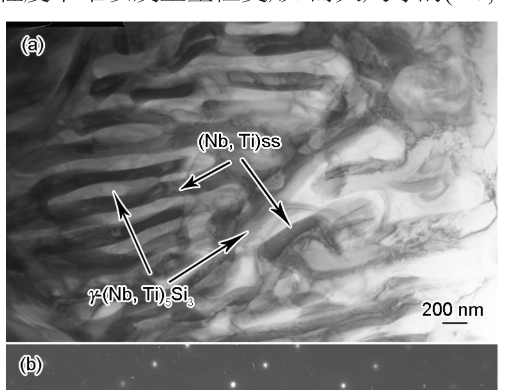
$(Nb, Ti)_3Si$相界处. 随着Zr的加入, 组织明显粗化, 尤其表现为(Nb, Ti)ss相的尺寸增大, 这可能是由于在凝固过程中Zr的存在影响了初生(Nb, Ti)ss相的形核和生长动力学, 以至于增加了初生(Nb, Ti)ss相的平均尺寸. 且Zr的加入促进了合金中共晶组织的形成, 共晶组织由层片状的(Nb, Ti)ss相和黑色富Ti和Zr的γ-$(Nb, Ti)_5Si_3$相组成, 见图10[11], 另外, 从表5中可以看出, 在γ-$(Nb, Ti)_5Si_3$相中, Zr含量最大, 在$(Nb, Ti)_3Si$相中Zr含量最少, 说明Zr更易溶解在$(Nb, Ti)_5Si_3$相中, 且随Zr含量的增加, Zr在每相中的含量都有不同程度的增加.

高分辨(HRTEM)像观察表明, (Nb, Ti)ss和γ-$(Nb, Ti)_5Si_3$的界面没有一致的取向关系, 与文献[20]报导的完全不同. 该文献结果认为在73.5Nb-25Si-1.5Zr合金中2者有确定的取向关系, 即$<111>_{Nb}$ // $<001>_{Nb_5Si_3}$, $\{011\}_{Nb}$ // $\{110\}_{Nb_5Si_3}$. 图11[11]表明, (Nb, Ti)ss和γ-$(Nb, Ti)_5Si_3$界面是光滑平直的, 没有界面中间相存在, 这对合金的强度是有利的.

4.2 Zr含量对合金压缩性能的影响

图12[11]为不同Zr含量合金的室温压缩性能. 可见, 随着Zr含量的增加, 合金的室温压缩屈服强度增加, 这主要归因于Zr的固溶强化作用. 由于Zr的固溶导致的晶格扭曲增加了变形的阻力, 使得合金的室温压缩屈服强度明显增加. 显微硬度的测试结果(表6[11])表明, 当Zr含量小于1%时, (Nb, Ti)ss的固溶强化效果弱, $(Nb, Ti)_3Si$的固溶强化效果强, 室温屈服强度的增加主要是由$(Nb, Ti)_3Si$的固溶强化造成. 而当Zr含量大于1%, (Nb, Ti)ss和$(Nb, Ti)_3Si$同时被固溶强化, 而使合金强度增加. 另外, (Nb, Ti)ss和$(Nb, Ti)_5Si_3$相的共晶组织的出现, 可以形成更多的相界面, 从而有效地阻止位错的滑动, 使合金的屈服强度进一步增加. 而塑性的提高可能与Zr的加入导致的塑性(Nb, Ti)ss相适当粗化有关. 因为当

(Nb, Ti)ss相比较细小时, 脆性(Nb, Ti)$_3$Si相对塑性(Nb, Ti)ss相的约束程度大, (Nb, Ti)ss粒子在较高的约束程度下难以发生塑性变形. 而大尺寸的(Nb, Ti)ss粒子受脆性相的约束程度小, 容易发生塑性变形及脆韧相间的界面剥离, 从而导致塑性增加. 而含Zr量为4%合金塑性的减小可能是由于随Zr含量的增加, Zr在(Nb, Ti)ss相中含量增加, 从而导致Zr对(Nb, Ti)ss固溶强化作用进一步增强的缘故.



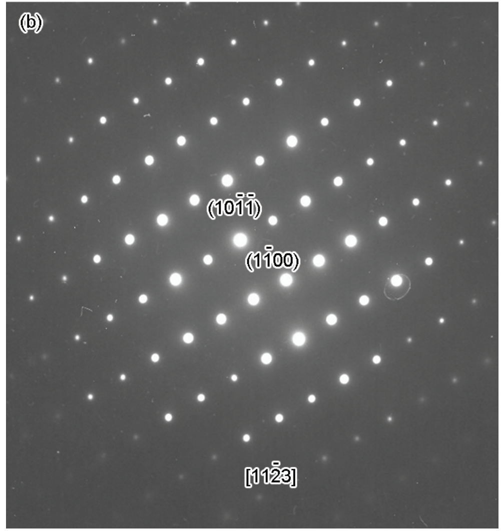


图10 含3%Zr的Nb-22Ti-16Si合金中γ-Nb_5Si_3的明场像和选区电子衍射谱[11]

Fig.10 TEM bright-field image of γ-Nb_5Si_3 in Nb-22Ti-16Si alloy with 3%Zr (a) and selected area diffraction pattern along zone axis [11$\bar{2}$3] of γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ (b)[11]

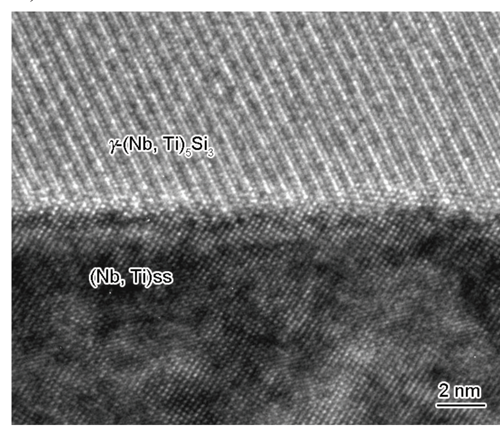


图11 (Nb, Ti)ss/γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$界面的HRTEM像[20]

Fig.11 HRTEM image of (Nb, Ti)ss/γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$ interface[20]

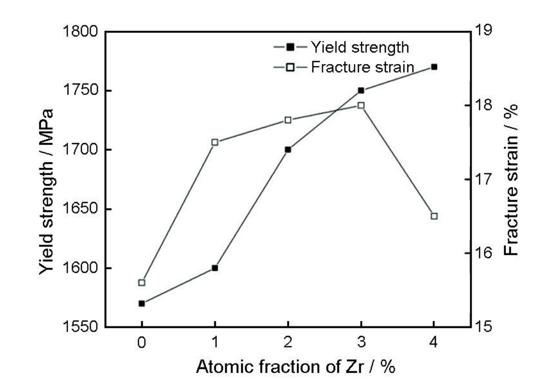


图12 Zr含量对Nb-22Ti-16Si合金室温压缩性能的影响[11]

Fig.12 Compressive properties of Nb-22Ti-16Si alloys with different Zr contents[11]

表5 不同Zr含量Nb-22Ti-16Si合金各组成相的化学成分[12]

Table 5 Chemical compositions of phases in Nb-22Ti-16Si alloys with different Zr contents[12]

(atomic fraction / %)

Content / %	Phase	Nb	Ti	Zr	Si
0	(Nb, Ti)ss	78.76	18.97	–	2.27
	(Nb, Ti)$_3$Si	59.47	17.95	–	22.58
	γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	30.58	33.61	–	35.81
2	(Nb, Ti)ss	79.86	17.86	0.95	1.32
	(Nb, Ti)$_3$Si	56.47	22.78	1.21	19.40
	γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	33.77	29.01	7.12	30.15
4	(Nb, Ti)ss	77.45	19.06	2.30	1.21
	(Nb, Ti)$_3$Si	48.80	26.52	2.26	22.43
	γ-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	31.85	26.62	10.07	32.55

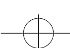


图 13[12]给出了不同 Zr 含量的 Nb-22Ti-16Si 合金的室温压缩断口形貌. 由图可见, 无 Zr 合金呈现完全的穿晶解理断裂特征(图 13a), 而含 Zr 合金呈现出穿晶解理和界面剥离混合断裂的特征(图 13b 和 c), 并伴有(Nb, Ti)ss 相的撕裂棱. 当无 Zr 时, (Nb, Ti)ss 粒子尺寸较小, 在脆性相的约束下丧失其塑性变形的能力而呈现解理断裂. 当加入 Zr 时, (Nb, Ti)ss 粒子尺寸的增大有助于界面剥离的发生, 界面剥离能够减小对(Nb, Ti)ss 的束缚, 形成自由表面, 从而可以获得一定的塑性, 其断口呈现出穿晶解理和界面剥离混合断裂的特征. 当 Zr 含量为 3%时, 可使合金的室温强度和塑性得到良好配合.

表 6 Zr 含量对 Nb-22Ti-16Si 组织相显微硬度的影响[11]

Table 6 Vickers hardness (HV) of constituent phases of Nb-22Ti-16Si alloy with different Zr contents[11]

Alloy	(Nb, Ti)ss	$(Nb, Ti)_3Si$
Nb-22Ti-16Si	390	906
Nb-22Ti-16Si-1Zr	394	1015
Nb-22Ti-16Si-2Zr	484	1048
Nb-22Ti-16Si-3Zr	513	1139
Nb-22Ti-16Si-4Zr	545	1157

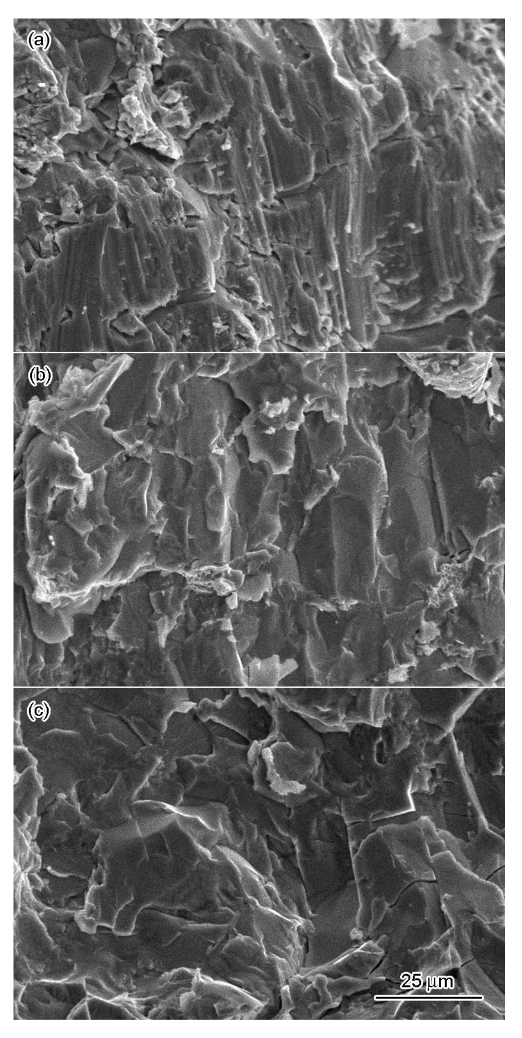


图 13 不同 Zr 含量 Nb-22Ti-16Si 合金的室温压缩断口形貌[12]

Fig.13 Fracture morphologies of Nb-22Ti-16Si alloy with Zr contents of 0 (a), 2% (b) and 4% (c) after room temperature compression[12]

5 稀土元素 Dy 和 Ho 的作用

5.1 对组织结构的影响

Nb-23Ti-10Ta-2Cr-18Si 合金的铸态组织见图 14a[13]. XRD 和选区电子衍射鉴定结果表明, 组织中存在 3 种相, 即灰白色(Nb, Ti)ss, 深灰色 α-$(Nb, Ti)_5Si_3$ 和黑色 γ-$(Nb, Ti)_5Si_3$. 往合金中加入适量 0.1%Dy, 尽管数量很少, 但稀土元素为表面活性元素, 可以降低合金液体的表面张力, 从而降低形核功, 增加结晶核心数量, 因而使组织明显细化(图 14b), 尤其表现为 $(Nb, Ti)_5Si_3$ 相尺寸大幅度减小, 并出现少量的亮白色相. EDS 分析表明, 其主要化学成分为: Dy 39.40%, O 59.79% (表 7[13]), 化学计量比近似为 Dy∶O=2∶3, 因此, 亮白相可推测为 Dy_2O_3. 往 Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf 合金中加入 Ho, 对晶粒尺寸和 $(Nb, Ti)_5Si_3$ 相细化更明显. 并在(Nb, Ti)ss 和 $(Nb, Ti)_5Si_3$ 相之间的界面生成亮白色相. 选区电子

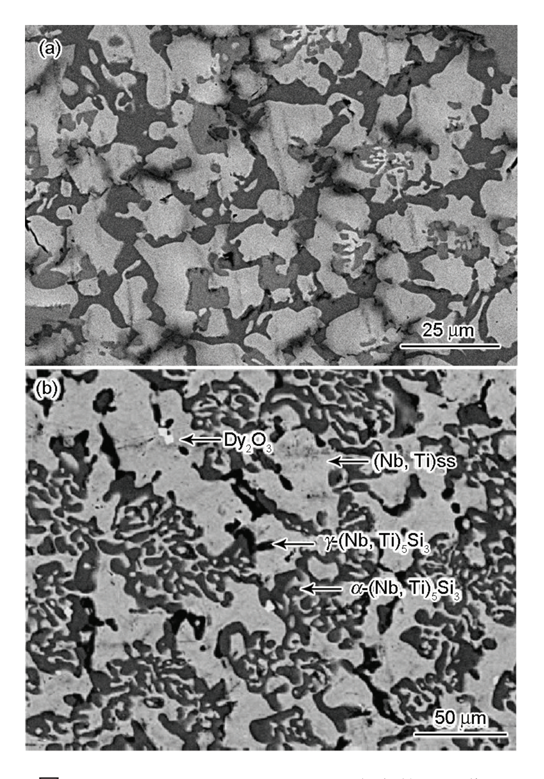


图 14 Nb-23Ti-10Ta-2Cr-18Si-xDy 合金的 BSE 像[13]

Fig.14 BSE images of Nb-23Ti-10Ta-2Cr-18Si-xDy alloy with x=0 (a) and x=0.1 (b)[13]

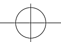


表7 2种合金各组成相的化学成分[13]

Table 7 Chemical compositions of phases in Nb-23Ti-10Ta-2Cr-18Si-*x*Dy (*x*=0, 0.1) alloys[13]

(atomic fraction / %)

x	Phase	Nb	Ti	Ta	Cr	Si	Dy	O
0	(Nb, Ti)ss	58.02	22.25	12.96	3.57	3.20	–	–
	α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	41.83	15.33	6.33	0.83	35.68	–	–
	γ-(Ti, Nb)$_5$Si$_3$	31.22	26.68	6.29	0.97	34.84	–	–
0.1	(Nb, Ti)ss	56.01	23.93	13.45	3.60	3.01	–	–
	α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$	42.37	14.53	6.11	0.87	36.12	–	–
	γ-(Ti, Nb)$_5$Si$_3$	32.58	27.54	5.99	0.81	33.08	–	–
	Dy_2O_3	0.81	–	–	–	–	39.40	59.79

衍射表明, 亮白色相为立方$Ho_2Hf_2O_7$氧化物相颗粒, 尺寸在0.3~1.5 mm, 如图15所示[11], 其具有fcc结构, 晶格参数a=5.206 nm.

(Nb,Ti)ss, α-(Nb,Ti)$_5$Si$_3$, γ-(Ti,Nb)$_5$Si$_3$和Dy_2O_3 4种相的化学成分见表7[13]. 可见, (Nb, Ti)ss相除Nb, Ti元素外, 还含有一定数量Ta, Cr和Si. α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$和γ-(Ti, Nb)$_5$Si$_3$相还含有一定数量的Ta和Cr, 但前者Nb含量较后者高, 而Ti含量较后者低. 加入0.1%Dy对上述3个相的化学成分影响不大. 2种硅化物的相结构不同, α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$具有$D8_1$结构, 而γ-(Ti,Nb)$_5$Si$_3$具有$tI32$结构.

Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf合金铸态共晶组织由α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$和(Nb, Ti)ss层片构成, 2者的取向关系为$(002)_\alpha//(002)_{Nb}$; $[310]_\alpha//[110]_{Nb}$, 见图16[20]. α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$/(Nb, Ti)ss界面的原子结构是α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$相中的Nb原子层, 而不是纯Si层或(Nb+Si)混合层与(Nb, Ti)ss相相结合, 刃型位错周期的排列在界面上, 位错线方向为$[1\bar{1}0]_{Nb}$, Burges矢量为1/2 $[1\bar{1}0]_{Nb}$, 间距为2.1 nm, 与10.9%的错配应变相适应. 界面平滑, 无非晶相存在, 这种界面结合有利于力学性能的改善.

EDS线扫描表明, Dy在(Nb, Ti)ss和 (Nb, Ti)$_5$Si$_3$ 2相界面有一个明显的峰值(图17[13]), 说明Dy元素大量偏聚在2相界面, 少量固溶在(Nb, Ti)ss和(Nb, Ti)$_5$Si$_3$中. 从偏聚在相界Dy元素的峰值强度与固溶在相内的峰值强度之比, 可以算出Dy元素的偏聚比最高约为2.5, 这主要是由于Dy的原子半径(0.177 nm)比Nb和Si的原子半径(分别为0.148和0.117 nm)大, 从而Dy的固溶导致的畸变能比偏聚在相界导致的畸变能大. 为了降低畸变能, Dy通过扩散向相界和晶界偏聚, 这是稀土元素高表面活性

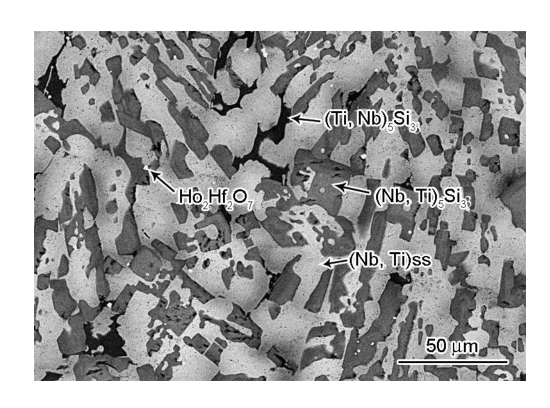


图15 Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf-0.1Ho合金的BSE像[17]

Fig.15 BSE image of Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf-0.1Ho alloy[17]

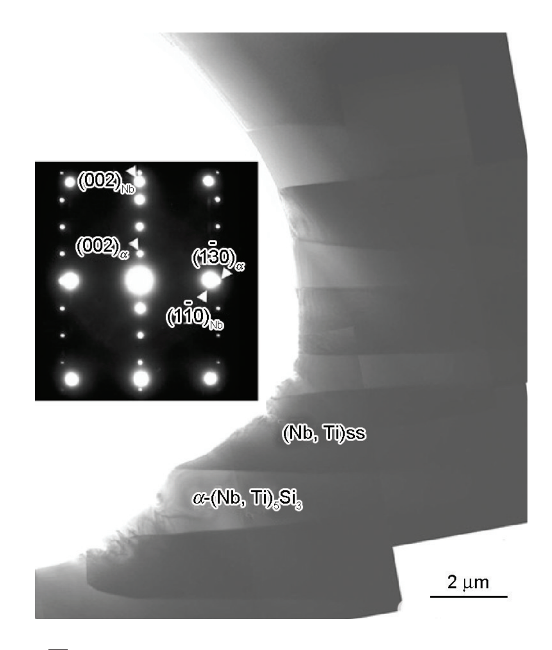


图16 α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$/(Nb, Ti)ss层片的TEM明场像[20]

Fig.16 Bright-field TEM image of α-(Nb, Ti)$_5$Si$_3$/(Nb, Ti)ss (Inset shows the corresponding SAED pattern, zone axis is $[310]_\alpha//[110]_{Nb}$)[20]

的反应, 在液态合金状态可以减小表面张力和晶粒形核能, 从而增加形核率, 同时, 由于稀土元素 Dy 很容易与金属液中的 O 和 S 反应生成氧化物和硫化物, 作为结晶核心, 从而加速了金属液体的凝固, 细化了晶粒和$(Nb, Ti)_5Si_3$相. 同时, 在相界和晶界容易形成 Dy 的氧化物, Ho 与 Dy 有类似作用.

5.2 对压缩性能的影响

适量 Dy 和 Ho 可明显提高$(Nb, Ti)_5Si_3$共晶合金的屈服强度和断裂塑性, 分别见表 8[14]和图 18[15]. 表 8 表明, 0.1%Dy 加入到 Nb-23Ti-10Ta-2Cr-18Si 共晶合金中, 明显提高室温至 1200 ℃高温的屈服强度和室温压缩塑性. 屈服强度的增加与以下因素有关: (1) Dy 原子的固溶强化作用. 由于 Dy 原子半径比 Nb 和 Si 的原子半径大, Dy 固溶导致的晶格畸变增加了变形阻力; (2) 界面强化作用. 偏聚在界面的 Dy 原子将填充界面空位, 减少界面滑移速度和扩展速率, 同时, 表面活性元素 Dy 与 O 和 S 反应生成氧化物和硫化物, 使界面净化, 增加界面强度; (3) 细晶强化作用. 组织的细化通常有利于室温和中温强度与塑性的提高.

同理, Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf 合金中加

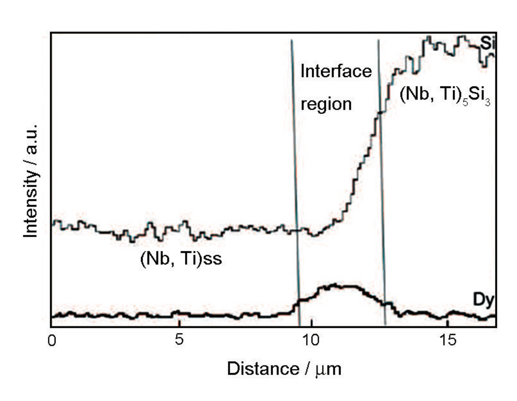


图 17　0.1%Dy 合金中穿过 2 相界面的 EDS 线扫描图[13]

Fig.17 EDS line-scanning curves across the interface between (Nb, Ti)ss and $(Nb, Ti)_5Si_3$ phases in the alloy with 0.1%Dy[13]

表 8　Nb-23Ti-10Ta-2Cr-18Si-*x*Dy (*x*=0, 0.1)合金的压缩性能[14]

Table 8 Compressive properties of Nb-23Ti-10Ta-2Cr-18Si-*x*Dy (*x*=0, 0.1) alloys[14]

x	Yield strength / MPa			Fracture strain
	RT	1273 K	1473 K	at RT / %
0	1760	730	399	13.0
0.1	1941	820	445	18.2

Note: RT—room temperature

入 0.1%Ho 可以改善室温至高温屈服强度, 并明显提高室温塑性(图 18). 当 Ho 含量达 0.2%, 由于立方 $Ho_2Hf_2O_7$ 析出较多而导致力学性能降低.

5.3 定向凝固的作用

为了进一步改善$(Nb, Ti)_5Si_3$共晶合金的力学性能, 采用光浮区熔技术制备定向凝固合金, 合金成分与上节中加 0.1%Ho 合金相同, 金相组织形貌见图 19[14]. 可见, 纵向组织中层片状硅化物沿生长方向平行生长, 且具有非常强的取向关系, 即(Nb, Ti)ss 的[110]和$(Nb, Ti)_5Si_3$的[310]平行于生长方向. HRTEM

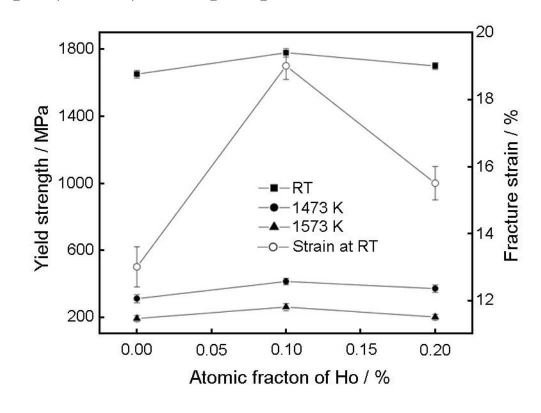


图 18　不同 Ho 含量 Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf 合金的力学性能[15]

Fig.18 Mechanical properties of Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf alloy with different Ho contents[15]

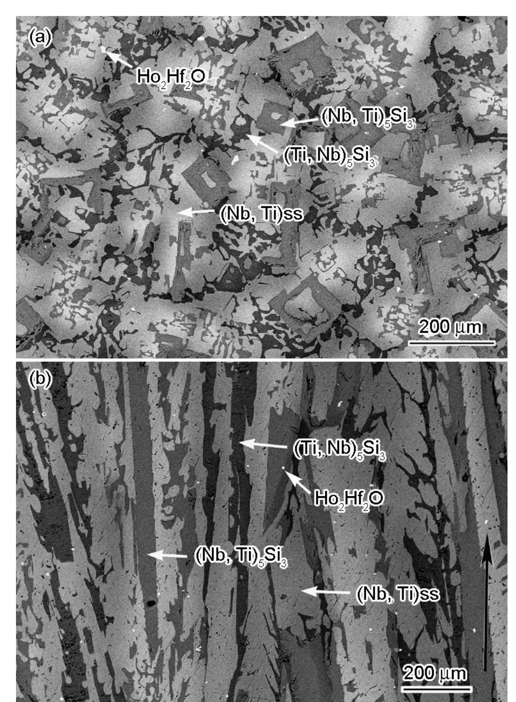


图 19　Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf-0.1Ho 合金横截面和纵截面的 BSE 像[19]

Fig.19 BSE images of Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf-0.1Ho alloy in transverse (a) and longitudinal (b) sections[19]

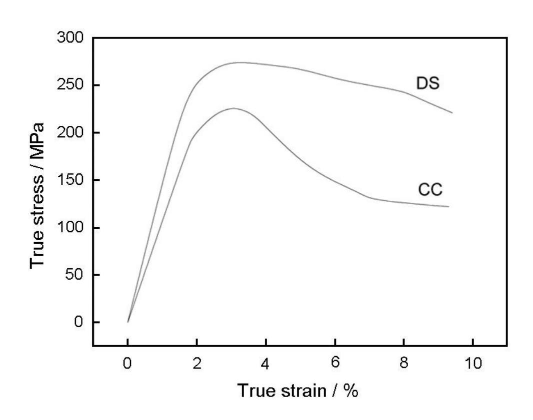


图20 普通铸造(CC)和定向凝固(DS)合金在1623 K的压缩真应力-真应变曲线[19]

Fig.20 Compressive true stress-strain curves of conventional cast (CC) and directionally solidified (DS) alloys at 1623 K[19]

像结果表明, $(Nb, Ti)_5Si_3$和(Nb, Ti)ss或者$(Ti, Nb)_5Si_3$和(Nb, Ti)ss之间没有确定的晶体学取向关系, 但界面清洁, 没有发现任何界面相存在, $(Nb, Ti)_5Si_3$和$(Ti, Nb)_5Si_3$相与(Nb, Ti)ss基体结合良好, 显然对力学性能的改善是有利的.

图20[19]为合金在1623 K的真应力-真应变曲线. 可见, 在峰值应力后, 应力逐渐降低, 并保持在较高水平. 定向凝固合金的真应力-真应变曲线明显高于普通铸造合金, 高温压缩屈服强度优于普通铸造合金.

6 结论

(1) 二元Nb-16Si合金的组织由初生Nbss和Nb/Nb_3Si细小共晶组成, 加入(1%~7%)Hf, 使组织明显细化, 初生Nbss颗粒增多, 共晶胞尺寸减小, 并在相界上出现少量HfO_2; 三元Nb-16Si-22Ti合金的组织由(Nb, Ti)ss和$(Nb, Ti)_3Si$组成. 加入(2%~4%)Zr后, 组织粗化, (Nb, Ti)ss增大, 并促进(Nb, Ti)ss和γ-$(Nb, Ti)_5Si_3$共晶形成.

(2) 多元Nb-20Ti-3Cr-3Al-18Si合金的组织由初生的$(Nb, Ti)_5Si_3$相和(Nb, Ti)ss+$(Nb, Ti)_5Si_3$共晶组成, 加入1.5%Sn对合金组织没有明显影响. 加入1.5%Sn和4%Hf后, 共晶组织明显粗化, 并有富Hf相γ-$(Nb, Ti)_5Si_3$相沿相界析出. 多元Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al合金的组织由(Nb, Ti)ss和β-$(Nb, Ti)_5Si_3$相组成, 当Ta含量超过5%, 合金组织由(Nb, Ti)ss, β-$(Nb, Ti)_5Si_3$和α-$(Nb, Ti)_5Si_3$相组成, 而且随Ta含量增多, α相增多, β相减少.

(3) 多元Nb-22Ti-10Ta-2Cr-18Si和Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf合金的组织由(Nb, Ti)ss, α-$(Nb, Ti)_5Si_3$和γ-$(Ti, Nb)_5Si_3$构成. 前一合金加入0.1%Dy后, 使组织明显细化, 使$(Nb, Ti)_5Si_3$相尺寸减小, 并在相界上出现亮白色Dy_2O_3相, 后一合金加入0.1% Ho后, 对晶粒尺寸和$(Nb, Ti)_5Si_3$细化更明显, 并在相界生成$Ho_2Hf_2O_7$氧化物颗粒. 经定向凝固后, $(Nb, Ti)_5Si_3$相沿生长方向平行生长.

(4) Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf合金铸态共晶组织由α-$(Nb,Ti)_5Si_3$和(Nb, Ti)ss层片构成, 2者取向关系为$(002)_{\alpha}//(002)_{Nb}$, $[310]_{\alpha}//[110]_{Nb}$. α-$(Nb, Ti)_5Si_3$界面原子结构是α-$(Nb, Ti)_5Si_3$相中的Nb原子层, 而不是Si层或(Nb+Si)混合层与(Nb, Ti)ss相相结合. 界面平滑, 无非晶相存在, 而Nb-22Ti-16Si合金铸态组织中(Nb, Ti)ss和γ-$(Nb, Ti)_5Si_3$的界面没有一致的取向关系, 界面光滑平直, 没有中间相存在, 这类界面对合金力学性能有利.

(5) 合金元素Hf, Zr, Sn+Hf, Ta, Dy和Ho加入Nb-Si系二元或多元合金, 明显提高室温和高温的压缩屈服强度和塑性以及合金的断裂韧性, 强度的提高与合金元素的固溶强化等因素有关, 塑性韧性的改善与组织的细化和超过临界尺寸的(Nb, Ti)ss颗粒增多等因素有关.

参考文献

[1] Guo J T, Tian Y X, Sheng L Y, Zhou L Z, Ye H Q. *Int J Mater Res*, 2008; 99: 1

[2] Zelenitsas K, Tsakiropoulos P. *Intermetallies*, 2006; 14: 639

[3] Geng J, Tsakiropoulos P, Shao G. *Intermetallics*, 2006; 14: 227

[4] Ma C L, Li J G, Tan Y, Tanaka R, Hanada S. *Mater Sci Eng*, 2004; A386: 375

[5] Kim W Y, Yeo I D, Ra T Y, Cho G S, Kim M S. *J Alloys Compd*, 2004; 364: 186

[6] Jin-Hak K, Tatsuo T, Michiru S, Shuji H. *Mater Sci Eng*, 2004; A372: 137

[7] Kim W Y, Yeo I D, Kim M S, Hanada S. *Mater Trans*, 2002; 43: 3254

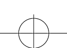
[8] Chan K S. *Mater Sci Eng*, 2002; A329-331: 531

[9] Bewlay B P, Lewandowski J J. *J Mater*, 1977; 60: 44

[10] Tian Y X, Guo J T, Zhou L Z, Cheng G M, Ye H Q. *Mater Lett*, 2008; 62: 2657

[11] Tian Y X, Guo J T, Sheng L Y, Cheng G M, Zhou L Z, He L L, Ye H Q. *Intermetallics*, 2008; 16: 807

[12] Tian Y X, Zhou L Z, Guo J T. In: High-Temperature Material Branch of The Chinese Society for Metals eds., *The Power and The Energy Use High Temperature Structural Materials—11th Session of China High Temperature Alloy Annual Meeting Collection*, Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 602
(田玉新, 周兰章, 郭建亭. 见: 中国金属学会高温材料分会主编, 动力与能源用高温结构材料—第11届中国高温合金年会论文集, 北京: 冶金工业出版社, 2007: 602)



[13] Wu C L, Zhou L Z, Guo J T. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 1061
(伍春兰, 周兰章, 郭建亭. 金属学报, 2006; 42: 1061)
[14] Tian Y X, Guo J T, Zhou L Z, Li G S, Ye H Q. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 580
(田玉新, 郭建亭, 周兰章, 李谷松, 叶恒强. 金属学报, 2008; 44: 580)
[15] Tian Y X, Guo J T, Liang Y C, Wu C L, Zhou L Z, Ye H Q. *Int J Mater Res*, 2007; 98: 511
[16] Tian Y X, Guo J T, Cheng G M, Sheng L Y, Zhou L Z, He L L, Ye H Q. *Int J Mater Res*, 2008; 99: 2
[17] Tian Y X, Cheng G M, Guo J T, Zhou L Z, He L L, Ye H Q. *Adv Eng Mater*, 2007; 9: 936
[18] Tian Y X, Guo J T, Cheng G M, Sheng L Y, Zhou L Z, He L L, Ye H Q. *Mater Des*, 2009; 30: 2274
[19] Guo J T, Tian Y X, Cheng G M, Zhou L Z, He L L, Ye H Q. *J Alloys Compd*, 2009; 470: 606
[20] Cheng G M, Tian Y X, He L L, Guo J T. *Philos Mag*, 2009; 89: 2801
[21] Kim W Y, Tanaka H, Kasama A, Hanada S. *Intemetallics*, 2001; 9: 827
[22] Chan K S. *Metall Mater Trans*, 2001; 32A: 2475
[23] Kumar K S, Manna S K. *Mater Res Symp Proc*, 1989; 133: 415
[24] Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagram.* 2nd Ed., Materials Park, Ohio: The Materials Information Society, 1996: 2764, 2772
[25] Miura S, Aoki M, Saeki Y, Ohkubo K, Mishima Y, Mohri T. *Metall Mater Trans*, 2005; 36A: 489

(责任编辑:罗艳芬)

